

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **08267910 A**

(43) Date of publication of application: **15 . 10 . 96**

(51) Int. Cl.

**B41M 5/128
C09D 11/00**

(21) Application number: **07076655**

(22) Date of filing: **31 . 03 . 95**

(71) Applicant: **NEW OJI PAPER CO LTD**

(72) Inventor: **KUMAMOTO HIROSHI
MATSUMOTO AYAKO
KUNUGIHARA AKIRA
IWASAKI HIROSHI**

(54) **DESENSITIZING INK FOR PRESSURE-SENSITIVE
COPY PAPER**

(57) Abstract:

PURPOSE: To provide desensitizing ink for pressure-sensitive ink improved in printer aptitude and excellent in the developability of desensitizing effect.

CONSTITUTION: In desensitizing ink for

pressure-sensitive copy paper containing a desensitizing agent, pigment and a binder, a rosin modified phenol resin with a mol.wt. of 50000 or more is used as at least one component of a binder and preliminarily heat-treated at 160°C or higher along with a desensitizing agent with viscosity of 2000cps or less.

COPYRIGHT: (C)1996,JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-267910

(43) 公開日 平成8年(1996)10月15日

(51) Int.Cl.⁶

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

B 4 1 M 5/128

B 4 1 M 5/12

1 0 9

C 0 9 D 11/00

P S W

C 0 9 D 11/00

P S W

審査請求 未請求 請求項の数 1 O L (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願平7-76655

(71) 出願人 000122298

新王子製紙株式会社

(22) 出願日 平成7年(1995)3月31日

東京都中央区銀座4丁目7番5号

(72) 発明者 熊本 寛士

兵庫県尼崎市常光寺4丁目3番1号 新王子製紙株式会社神崎工場内

(72) 発明者 松本 彩子

兵庫県尼崎市常光寺4丁目3番1号 新王子製紙株式会社神崎工場内

(72) 発明者 梶原 章

兵庫県尼崎市常光寺4丁目3番1号 新王子製紙株式会社神崎工場内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 感圧複写紙用減感インキ

(57) 【要約】

【目的】印刷機上適性を改良し、減感効果の発現性にすぐれた感圧複写紙用減感インキを提供することにある。

【構成】減感剤、顔料及びバインダーを含有する感圧複写紙用減感インキにおいて、分子量5万以上のロジン変性フェノール樹脂を少なくともバインダーの成分として用い、かつ該ロジン変性フェノール樹脂を前もって2000cps以下の減感剤と共に160℃以上に加熱処理する感圧複写紙用減感インキ。

【特許請求の範囲】

【請求項1】減感剤、顔料及びバインダーを含有する感圧複写紙用減感インキにおいて、分子量5万以上のロジン変性フェノール樹脂を少なくともバインダーの1成分として用い、かつ該ロジン変性フェノール樹脂を前もって2000cps以下の減感剤と共に160℃以上に加熱処理することを特徴とする感圧複写紙用減感インキ。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、印刷機上適性、減感効果の発現性にすぐれた感圧複写紙用減感インキに関するものである。

【0002】

【従来の技術】感圧記録紙は、クリスタルバイオレットラクトンのような電子供与性発色剤（以下、発色剤という。）と芳香族カルボン酸の多価金属塩のような電子受容性呈色剤（以下、呈色剤という。）との発色反応を利用したもので、発色剤含有マイクロカプセルを基紙の裏面に塗布した上用紙、呈色剤を基紙の表面に塗布した下用紙とを各々の塗布面が対向するように重ね、上用紙の表面をタイプライター等で加圧すると下用紙に発色像を得ることができるものである。

【0003】更に、多数枚複写を望む場合は、基紙の表面に呈色剤を、そして裏面にマイクロカプセルを各々塗布した中用紙を、上用紙と下用紙の間に必要な枚数だけ挿入することにより多数枚の複写を得ることができる。更に、感圧複写紙の一種に上記のマイクロカプセルと呈色剤を積層または混合層として形成したいわゆる単体感圧複写紙がある。

【0004】このような感圧複写紙が伝票などに使用される場合、複数枚重ね合わせた伝票の第1枚目の用紙に記入する文字などが下部の用紙のある部分には複写されないようにすることがしばしば要求される。このような要求に対し、感圧複写紙の特定区域の発色を阻止する目的で、発色反応を阻止する減感剤を適当なバインダーと共にインキ化し、これを呈色剤の塗布面に印刷する方法が採られている。

【0005】このような減感剤、あるいは減感インキは例えば特公昭55-10397号、特開昭52-52706号、特開昭52-60713号、特開昭52-62512号、特公昭56-42479号、特公昭60-50599号、特公昭61-79541号、特公昭61-2515号、特公昭63-56877号、特公昭63-63396号、特公昭63-126782号、特開平1-105776号、特開平2-190382号、特公昭2-37310号、公報等に各種提案がされている。

【0006】しかしながら、従来の減感インキには実用上各種の問題が依然残されている。例えば、光が当たったり、熱が加わったり或いは高湿度条件下におかれた場合、減感効果が低下する。また所望の用紙の特定部分に

塗布された減感インキが隣接する他の用紙の複写所望部分に転移し、必要箇所以外に減感効果が波及する（マイグレーション）という難点があった。

【0007】さらに減感印刷は、減感剤、顔料、バインダー等から成る減感インキを活版、オフセット、フレキソ方式等で印刷することにより行われるが、実用上、種々の問題がある。例えば、水と油の反撥性を利用したウエットオフセット印刷方法は、版の親水性の非画線部へ湿し水を供給し、版の湿し水の付いていない反撥性の画線部へインキを供給して、そのインキをブランケットへ移し次に紙へ転写するものである。従って、このような印刷方式においては撥水性（親油性）の強い減感剤が必要とされる。何故なら親水性の減感剤では、インキが湿し水へ溶出したり、非画線部へ付着して印刷不要部分にも減感インキが付着するという欠点があった。

【0008】また、減感印刷時、印刷直後の減感性能チェックにより効果を確認することにより、インキ盛り量コントロールしてきたが、従来のインキは印刷直後の減感効果の発現性が悪い、必要以上にインキ盛り量を多くすることが多く結果として紙面上に過剰に盛られたインキ中の減感剤が、保存中に移動し非印刷部の発色能を阻害することがありその改良が求められてきた。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、上記のような従来のオフセット用減感インキの有する問題を解決し、とくに印刷機上適性を改良した感圧複写紙用減感インキを提供することを目的とする。また、減感効果の発現性にすぐれた感圧複写紙用減感インキを提供することを目的とする。

【0010】

【課題を解決するための手段】本発明は、減感剤、顔料及びバインダーを含有する感圧複写紙用減感インキにおいて、分子量5万以上のロジン変性フェノール樹脂を少なくともバインダーの1成分として用い、かつ該ロジン変性フェノール樹脂を前もって2000cps以下の減感剤と共に160℃以上に加熱処理することを特徴とする感圧複写紙用減感インキである。

【0011】

【作用】本発明で用いられるロジン変性フェノール樹脂は、一般的にはロジンおよび、またはその誘導体とフェノール樹脂とを触媒の存在下で反応させることにより分子量を5万以上にしたものである。

【0012】ロジンおよびまたはその誘導体としては、ガムロジン、ウッドロジン、重合ロジン、マレイン化ロジン、アマル化ロジンなどが挙げられる。

【0013】フェノール樹脂としては、石炭酸、クレゾール、ターペンタールまたはセカンダリーブチルフェノール、アミルフェノール、シクロヘキシルフェノール、オクチルフェノール、ノニルフェノール、フェニルフェノール、デシルフェノール等の一価フェノール類、カテコ

ール、レゾルシン、ハイドロキノ、ビスフェノール等の多価フェノール類が挙げられ、中でもp-ターシャリ-ブチルフェノール、p-オクチルフェノール、p-ノニルフェノール等のアルキルフェノールを主体として使用した樹脂が好ましく用いられる。樹脂を構成するアルデヒド成分としては、ホルムアルデヒド、パラホルムアルデヒド等が挙げられ、一般的にはフェノール成分1モルに対して0.2~1モルを使用し、リン酸、p-トルエンスルホン酸、修酸、塩酸、硫酸等の公知の酸触媒下で反応させることでノボラック型フェノール樹脂が与えられ、また、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化カルシウム、水酸化マグネシウム、酸化マグネシウム等のアルカリ触媒またはアンモニア水、トリエチレンジ-アミン、トリエチルアミン等のアミン類等の公知のアルカリ触媒下で反応させることで、レゾール型フェノール樹脂が得られる。

【0014】これらロジン類とフェノール類との反応は、例えばフェノール樹脂の一部であるレゾール型フェノール樹脂と、ロジンの三重結合との反応、フェノール樹脂とロジンのカルボキシル基とをエステル化反応等により高分子化させ、必要により各種助剤類を添加、反応させることにより分子量を少なくとも5万以上好ましくは6万以上としたものが本発明で好ましく用いられる。

【0015】本発明のロジン変性フェノール樹脂を得るためには、これらフェノール類とロジン類との反応は、一般的には150℃以上の反応条件で、必要によりp-トルエンスルホン酸、トデンルベンゼンスルホン酸、メタンスルホン酸、エタンスルホン酸等のスルホン酸類、塩酸、硫酸等の鉱酸類を触媒として用いられるが、反応物の着色を防止する必要があるときには、次亜リン酸、トリフェニルホスファイト、トリフェニルホスファイト等の還元剤を併用される。

【0016】ロジン変性フェノール樹脂の割合は、20~70%が好ましい、一般的にはフェノール性OH基、COOH基=1、0、1、0~2、5、1、0の範囲が好ましい。

【0017】遊離のカルボキシル基の量は上記の使用比率、反応条件等によりコントロール出来るが、必要により何らかの官能基でカルボキシル基のプロックを行うことも出来る。例えば、アルコール類によるエステル化、イソシアネート基、エポキシ基等を含有する化合物との反応も利用される。

【0018】本発明で用いる減感剤は、従来この分野で用いられているものの中で粘度(25℃)が2000センチポイズ以下、好ましくは500~1700センチポイズのものが選択使用される。具体的には、アミン類のアルキレンオキシサイド付加物、ポリオール類のアルキレンオキシサイド付加物、アルカノールアミンのアルキレンオキシサイド付加物等、前記公報等に記載された各種公知の減感剤の中から適宜選択して使用できる。特にビペラジ

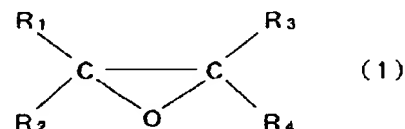
ン類にアルキレンオキシサイド及び(又は芳香族オキシラン)を付加せしめて得られる反応生成物で、かつ上記の粘度範囲にある減感剤の使用が好ましい。

【0019】ビペラジン類とは、例えばビペラジン及びその誘導体、並びにホモビペラジン及びその誘導体を含む。誘導体は、1置換、2置換を含む置換基は同一でもそれぞれ異ってもよい。置換基としては例えば、アミノ基、アシル基、アルコキシルカルボニル基、アルキル基等が挙げられる。それぞれ置換基を有しても良い。例えばアルキル基が有しても良い置換基には、水酸基等の置換基を有しても良いアルコキシル基、水酸基、並びにアルコキシル基等で置換されても良いアミノ基等を例示できる。

【0020】具体的な例としては、ビペラジン、N-メチルビペラジン、N-アミノエチルビペラジン、N-アミノプロピルビペラジン、N、N'-ビスアミノエチルビペラジン、N、N'-ビスアミノプロピルビペラジン、1-アミノ-4-メチルビペラジン、N-ヒドロキシエトキシエチルビペラジン、ホモビペラジン、N-メチルホモビペラジン、N-アシルホモビペラジン、N-カルボトキシビペラジン、N-ホルミルビペラジン等が挙げられる。

【0021】また、アルキレンオキシサイドとしては、下記一般式(1)が例示できる。

【0022】
【化1】



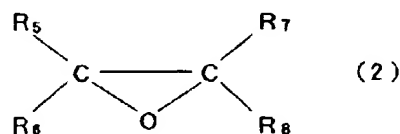
【0023】(R₁、R₂、R₃、R₄)はそれぞれ水素原子またはアルキル基で、R₁、R₂のうち何れか一つとは結合していてもよい。またアルキル基はハロゲン置換されてもよい。)具体的には、エチレンオキシサイド、プロピレンオキシサイド、ブチレンオキシサイド、エピクロヒトリン、長鎖α-オレフィンオキシサイド(例えばC₁₀~C₁₈のα-オレフィンオキシサイド、1,2-エポキシヘキサデカン、1,2-エポキシオクタデカン)、2,3-エポキシペンタン、1,2-エポキシペンタン、1,2-エポキシシクロペンタン、1,2-エポキシシクロヘキサン、1,2-エポキシ-1,4-ジメチルシクロヘキサン、1,2-エポキシヘキサン、2,3-エポキシヘキサン、2,4-ジメチル-1,2-エポキシペンタン、2,3-ジメチル-1,2-エポキシブタン、3,3-ジメチル-1,2-エポキシブタン、1,2-エポキシオクタン、2,3-ジメチル-2,3-エポキシヘキサン、1,2-エポキシオクタン、1,2-エポキシドデカン等が例示される。好ましくはプロピレンオキシサイド、ブチレンオキシサイドであり、特にブチレンオキシ

サイドが好ましい。

【0024】これらは、単独あるいは組み合わせて用いられ、組み合わせて用いる場合の配列順序はランダムでもブロックでも良い。芳香族オキシランとしては、下記一般式(2)が例示される。

【0025】

【化2】



【0026】 R_5 、 R_6 、 R_7 、 R_8 はそれぞれ水素原子、アルキル基、アリール基、アリールオキシアルキル基、又はアルアルキル基で、それぞれ置換基を有してもよい(水素原子を除く)。例えば、アルアルキル基は、アルキル基、アルコキシアルキル基等で置換されていてもよい。ただし R_5 、 R_6 、 R_7 、 R_8 の少なくとも1つは炭素数6以上の芳香族を含む置換基である。

【0027】具体的には、スチレンオキシサイド、 α -メチルスチレンオキシサイド、ベンジルオキシラン、イソブチルベンジルオキシラン、3,4-ジメトキシブフェネチルオキシラン、アフェニルグリニルエーテルなどが例示される。好ましくはスチレンオキシサイドである。これらは単独あるいは組み合わせて用いられ、組み合わせて用いる場合の配列順序はランダムでもブロックでも良い。

【0028】また、前記アルキレンオキシサイドと組み合わせて使用しても良く、付加させる順序も特に限定されるものではないが、アルキレンオキシサイドを付加させた後、一部もしくは全部の連鎖末端に芳香族オキシランを付加させるのが好ましい。これらの付加モル数は、ビバラン類の活性水素がなくなる量であれば、特に限定されるものではないが、通常活性水素1個当たり平均1~10モル付加される。

【0029】付加は、例えばビバラン類に無触媒ないしアルカリ触媒もしくは酸触媒の存在下、100ないし150℃で常圧もしくは加圧下でアルキレンオキシサイド及び/又は芳香族オキシランを反応させることにより行われる。

【0030】本発明において、これらの特定のロジン変性フェノール樹脂と特定の減感剤は、インキ化工程中、前もって160℃以上に加熱処理することにより、所望の効果をすることが出来、とりわけ170℃以上に加熱処理することにより、特に印刷適性に優れた減感インキを得ることが出来る。ロジン変性フェノール樹脂の使用比率は、減感剤100部に当たり5部~50部の使用が好ましく、2部以下の使用では印刷適性の向上効果が得られず、また100部以上の使用は、得られた減感インキの減感効果が不十分となる。

【0031】これら熱処理されたロジン変性フェノール

樹脂及び減感剤は、更にバインダー樹脂及び樹脂ワニスその他、顔料類、溶剤類、その他助剤類を適宜配合し、常法により3本ロールミル等の分散機を用い、所望の粘度の減感インキを調整することが出来る。

【0032】バインダー樹脂としては、アルキッド樹脂、ポリアミド樹脂、ケトン樹脂、マレイン酸樹脂、フェノール樹脂、ロジン変性マレイン酸樹脂、ロジン変性フェノール樹脂、紫外線や電子線により硬化するエチレン性不飽和結合を有するプレポリマー等、公知のインキ用樹脂が使用され、これらの多くは単独もしくは2種以上を用い、アマニ油等の乾性油、マレイン油等の合成乾性油、鉱油、パラフィン油等の溶剤類と共にワニスとして一般的にはインキ化工程で用いられる。

【0033】顔料としては、酸化チタン、酸化亜鉛、硫酸バリウム、炭酸マグネシウム、炭酸カルシウム、炭酸バリウム、タルク、シリカ等公知の顔料が1種もしくは2種以上が混合使用される。更に必要により添加される助剤類としては、ワックス類分散剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤、重合禁止剤、開始剤、増感剤、粘度調節剤、更には溶剤類等、公知の材料が使用される。

【0034】感圧複写紙の呈色剤含有層面に適用される減感インキの量は、呈色剤の種類及び使用量や、減感剤の種類および適用方法などにより異なり特に限定されるものではないが、通常、減感剤成分として好ましくは0.05~5g/m²程度、より好ましくは0.1~1g/m²の範囲で適用される。因みに、塗布量が少ないと減感効果が充分得られず、逆に塗布量を必要以上に多くしても、より良い効果が得られるというものではなく、過度の盛り過ぎは、不経済なだけではなく保存中に移動し、近接する非印刷部の発色能を阻害する不都合を生じる。

【0035】本発明の減感インキは、印刷機上適性に優れるばかりでなく、減感効果に優れる。また特にその効果の発現スピードに優れるため、印刷直後での減感効果の確認が容易であり、過度の盛り過ぎは防止出来る。

【0036】

【実施例】以下に本発明の実施例を記載するが、勿論これらに限定されるものではない。また特に断らない限り例中の部および%はそれぞれ重量部および重量%を示す。

実施例1

アミノエチルビバランにブチレンオキシサイドを付加させて粘度を1700cps(25℃)にした減感剤20重量部に平均分子量6万(ポリスチレン換算)のロジン変性フェノール樹脂7部を添加し、160℃まで昇温して溶解させた。次いで減感剤20部を追加した後、更に170℃で1時間加熱攪拌を続けた。70℃まで放冷した後、アルキッド樹脂ワニス(アマニ油含量20%)26部、酸化チタン20部、炭酸マグネシウム4部、精製軽油3部を添加し、ロールミルで混練して減感インキを

得た。

【0037】実施例2～比較例1～2

減感剤の粘度、及びロジン変性フェノール樹脂の分子量を表1の如く変化させた以外は実施例1と同様に実施して減感インキを得た。

【0038】かくして得られたインキを感圧複写用中用紙（新王子製紙製、商品名：KSコピーライト）の呈色剤層面に、ビジネスフォーム印刷機（ミヤコシ社製）を用い、ウェットオフセット方式にて印刷した。

【0039】

【評価】オフセット印刷適性；100m分のスピードで5000m印刷した後のブランケットの汚れの程度で判断した。

◎・・・・・・汚れは全くなし。

○・・・・・・少し汚れが認められるが問題なし。

【0040】△・・・・・・かなり汚れており、実用上問題がある。

・・・・・・汚れが強く発生し、印刷を中断した。
減感効果の発現性；インキ盛り量を変化させて印刷し、印刷直後での減感効果のチェックで、完全に消えていることが確認出来るインキ盛り量と1日後に再度印刷物をチェックし、完全に消えている最低のインキ盛り量を比較して評価。

【0041】◎・・・・・・直後評価と1日後評価の＊

* 差が少なく良好

○・・・・・・直後評価と1日後評価のインキ盛り量差25%以内にあり、問題なし。

△・・・・・・25%以上のズレがあり、盛り過ぎによる副作用が必要とされる。

【0042】×・・・・・・100%以上のズレがあり、実用性なし。

【0043】

【表1】

10

	減感剤 の粘度 (cps)	樹脂の分子 量	樹脂の 融点 (℃)	印刷機 上適性	減感効果 の発現性
実施例1	1700	60000	155	◎	◎
実施例2	890	75000	150	◎	○
実施例3	1030	55000	165	○	◎
比較例1	1700	35000	155	△	○
比較例2	450	20000	155	×	×

20

【0044】

【発明の効果】表1の結果から明らかなように、本発明の減感インキは、印刷機上適性に優れると共に、減感効果の発現性にも優れている。

フロントページの続き

(72)発明者 岩崎 浩

兵庫県尼崎市常光寺4丁目3番1号 新王 30
子製紙株式会社神崎工場内